

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07F 5/06, C08F 10/00

(52) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04628

(53) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Februar 1999 (11.02.99)

(50) Prioritätsdaten:

(51) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1998 (23.07.98) DE  
(52) Internationales Anmeldedatum: 31. Juli 1997 (31.07.97) DE

(53) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Februar 1999 (11.02.99)

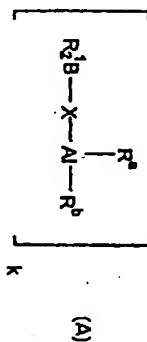
(50) Prioritätsdaten:  
(72) Erfinder und ErfinderAnmelder (nur für US): BOHNER, Hans [DEDE]; TARGOR GMBH [DEDE]; Rheinstraße 4 G, D-55116 Mainz (DE).

(73) Anmelder (für alle Berichtigungsstaaten außer US): TARGOR GMBH [DEDE]; Rheinstraße 4 G, D-55116 Mainz (DE).

(74) Anwalt: ACKERMANN Inesheim; Hoechst Research &amp; Technologie Deutschland GmbH &amp; Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-63926 Frankfurt am Main (DE).

**Veröffentlicht**  
*Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eingetragen.*

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, NO, US, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE,



(54) Titel: COMPOUNDS CONTAINING BORON AND ALUMINUM  
(55) Bezeichnung: BOR AND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN

(57) Abstract  
The invention relates to a chemical compound of formula (A) which can be used as a catalyst constituent for olefin polymerisation.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung der Formel (A). Die Verbindung kann als Katalysatorkomponente zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfzeilen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem

AL	Albanien	ES	Spanien	IS	Liechtenstein	SI	Slowenien
AM	Ammaren	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Serbien
AU	Australien	GA	Ghana	LV	Lettland	SZ	Savakid
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Mazedonien	TG	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Kirgisistan	TO	Togo
BB	Botswana	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TM	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Gnada	MK	Montenegro	TI	Titanien
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	ML	Republik Moldau	TR	Tschechien
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Nationalen Komitee	TT	Tschechien und Tschechien
BN	Brunei	ID	Indonesien	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BY	Belarus	IL	Israel	MR	Mauritius	UC	Uganda
CA	Kanada	IS	Iceland	MW	Mali	US	Uruguay
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	MX	Mexiko	VE	Vereinigte Staaten von Amerika
CG	Kongo	KR	Kein	NG	Niger	UZ	Uzbekistan
CI	Schweiz	KR	Kroatien	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CM	Osttimor	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NO	Norwegen	YU	Yugoslavien
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CU	China	KZ	Kasachstan	PL	Polen		
CZ	Tschechische Republik	LC	Slowakei	PT	Portugal		
DE	Deutschland	LA	Slowenien	RO	Rumänien		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	RU	Russische Föderation		
EI	Eritrea	LG	Liberien	SD	Sudan		
		SG	Singapur	SE	Schweden		

27

1

**Beschreibung****BOR UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung, die in Kombination mit einem Metallocen ein Katalysatorsystem bilden kann, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminiumoxan wie Methylaluminiumoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet werden und dennoch hohe Katalysatoraktivität erzielt werden.

10 Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H. H. Bräntzinger, D. Fischer, R. Molhaupt, R. Rieger, R. Weymouth, Angew. Chem. 1895, 107, 1255 - 1283). MAO als bislang wirksamster Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuss eingesetzt zu werden, was zu einem hohen Aluminiumanteil im Polymer führt. Die Darstellung kationischer Alkykomplexe eröffnet den Weg MAO freie Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

15 Die Synthese von „Kationen-ähnlichen“ Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels Tripentfluorophenylboran. In EP 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenspezies (z. B. Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>), einer Lewis-Säure (z. B. B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) und Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX<sup>+</sup>XA<sup>-</sup> nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beansprucht.

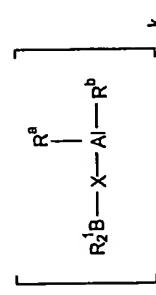
20 Nachteile bekannter alternativer Co-Katalysatorsysteme sind ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften und das Problem des „leaching“ bei der Trägerung der Katalysatorsysteme.

2

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin eine chemische Verbindung zur Verfügung stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine neue chemische Verbindung, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser chemischen Verbindung. Ferner betrifft sie ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen und mindestens eine erfundungsgemäße chemische Verbindung als Co-Katalysator. Das Katalysatorsystem kann zudem zusätzlich weitere Organometallkomponente enthalten und auf einem Trägermaterial fixiert sein. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben.

Die Aufgabe wird gelöst, durch eine chemische Verbindung der Formel A,



A

15 worin R<sup>a</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>- Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>- Aryalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylatyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl sind oder R<sup>b</sup> eine OSiR<sub>3</sub><sup>1</sup>-Gruppe sein, worin R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Anyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Aryalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>- Halogenalkylaryl sind oder R<sup>1</sup> kann eine CH(SiR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>-Gruppe sein, woin R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-

25

ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Anyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Aryalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>- Halogenalkylaryl sind oder R<sup>1</sup> kann eine CH(SiR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>-Gruppe sein, woin R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-

30



- |  |   |
|--|---|
| <p>5<br/>wie <math>C_1-C_{20}</math>-Alkyl, <math>C_1-C_{20}</math>-Halogenalkyl, <math>C_1-C_{10}</math>-Alkoxy, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Halogenaryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Halogengeranyl, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryloxy, <math>C_7-C_{40}</math>-Arylalkyl, <math>C_7-C_{40}</math>-Halogenarylalkyl, <math>C_7-C_{40}</math>-Alkylaryl, <math>C_7-C_{40}</math>-Halogenalkylaryl sind oder <math>R'</math> kann eine <math>CH(SiR^*)_2</math>-Gruppe sein, worin <math>R'</math> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine <math>C_1-C_{10}</math>-kohlenwasserstoffsäurehaltige Gruppe wie <math>C_1-C_{20}</math>-Alkyl, <math>C_1-C_{20}</math>-Halogenalkyl, <math>C_1-C_{10}</math>-Alkoxy, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Halogenaryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryloxy, <math>C_7-C_{40}</math>-Arylalkyl, <math>C_7-C_{40}</math>-Halogenalkylaryl sein.<br/><math>R^2</math> sind gleich oder verschieden Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie <math>C_1-C_{10}</math>-kohlenwasserstoffsäurehaltige Gruppe wie <math>C_1-C_{20}</math>-Alkyl, <math>C_1-C_{20}</math>-Halogenalkyl, <math>C_1-C_{10}</math>-Alkoxy, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Halogenaryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryloxy, <math>C_7-C_{40}</math>-Arylalkyl, <math>C_7-C_{40}</math>-Halogenalkylaryl oder <math>R^2</math> kann eine <math>OSiR_3</math>-Gruppe sein, worin <math>R^3</math> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine <math>C_1-C_{10}</math>-kohlenwasserstoffsäurehaltige Gruppe wie <math>C_1-C_{20}</math>-Alkyl, <math>C_1-C_{20}</math>-Halogenalkyl, <math>C_1-C_{10}</math>-Alkoxy, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Halogenaryl, <math>C_6-C_{20}</math>-Aryloxy, <math>C_7-C_{40}</math>-Arylalkyl, <math>C_7-C_{40}</math>-Halogenalkylaryl sind.<br/><math>X</math> ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder ein <math>C_1-C_{20}</math>-Kohlenwasserstoffrest wie <math>C_1-C_{20}</math>-Alkyl oder <math>C_1-C_{20}</math>-Aryl ist.</p> | <p>5<br/><math>R^2</math> ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein borfreier <math>C_1-C_{10}</math>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt ist und die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl.<br/><math>R^2</math> ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein borfreier <math>C_1-C_{10}</math>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt ist und die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.<br/>Besonders bevorzugt sind die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl.</p> |
| <p>10<br/>Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formeln I - III können durch Säure-Base Wechselwirkungen untereinander Dimere, Trinere oder höhere Oligomere bilden, wobei <math>X</math> eine ganze Zahl von 1 bis 100 sein kann.</p>  | <p>10<br/>Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I - III, in denen X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe ist.<br/><math>R^1</math> ist bevorzugt ein borfreier <math>C_1-C_{10}</math>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt ist und die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-, Heptafluoromaphenyl-, Heptafluorotolyl-, Pentachloroethyl-, Hexafluoromethyl-, Diorganoborinsäureanhydriden der Formel V mit Organoauminumverbindungen der Formel VI.</p>   |
| <p>15<br/>Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formeln I - III können durch Säure-Base Wechselwirkungen untereinander Dimere, Trinere oder höhere Oligomere bilden, wobei <math>X</math> eine ganze Zahl von 1 bis 100 sein kann.</p>  | <p>15<br/>Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I - III, in denen X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe ist.<br/><math>R^1</math> ist bevorzugt ein borfreier <math>C_1-C_{10}</math>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt ist und die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-, Heptafluoromaphenyl-, Heptafluorotolyl-, Pentachloroethyl-, Hexafluoromethyl-, Diorganoborinsäureanhydriden der Formel V mit Organoauminumverbindungen der Formel VI.</p>   |
| <p>20<br/>Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formeln I - III können durch Umsetzung von Hydroxy-organo-borinen der Formel IV oder Diorganoborinsäureanhydriden der Formel V mit</p>  | <p>20<br/><math>R_2^1B-XBR_2^1</math><br/>IV<br/>V</p>  |
| <p>25<br/>Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formeln I - III können durch Umsetzung von Hydroxy-organo-borinen der Formel IV oder Diorganoborinsäureanhydriden der Formel V mit</p>  | <p>25<br/><math>R_2^1B-XBR_2^1</math><br/>IV<br/>V</p>  |



9

**Di(o-tolyl)borinsäure****Di(m-tolyl)borinsäure****Di(p-tolyl)borinsäure****Di(p-anisyl)borinsäure****Di(p-biphenyl)borinsäure****Di(p-chlorphenyl)borinsäure****Di( $\alpha$ -naphthyl)borinsäure****Di(ethyl)borinsäure****Di(isobutyl)borinsäure****Di(methyl)borinsäure****Di(isopropyl)borinsäure****Di(propyl)borinsäure****Di(butyl)borinsäure****Di(vinyl)borinsäure****Di(trimethylsilyl)methylborinsäure****Di(p-fluor-phenyl)borinsäure****Di(p-brom-phenyl)borinsäure****Di(mesityl)borinsäure****Di(cyclohexyl)borinsäure****Tet-butyl-phenyl-borinsäure****Di(2-vinyl-phenyl)borinsäure****Methyl-phenyl-borinsäure****Ethyl-phenyl-borinsäure****1-Naphthyl-phenyl-borinsäure****Di(cyclopentyl)borinsäure****Di(ethyl)borinsäure-anhydrid****Di(propyl)borinsäure-anhydrid****Di(isopropyl)borinsäure-anhydrid****Di(butyl)borinsäure-anhydrid****Di(isobutyl)borinsäure-anhydrid**

10

**Di(sec-butyl)borinsäure-anhydrid****Di(allyl)borinsäure-anhydrid****Di(methyl)borinsäure-anhydrid****Di(phenyl)borinsäure-anhydrid****Di(pentafluorphenyl)borinsäure-anhydrid****Di(p-tolyl)borinsäure-anhydrid****Di(1-naphthyl)borinsäure-anhydrid****Di(mesityl)borinsäure-anhydrid****Di(methyl-phenyl)borinsäure-anhydrid****Di(3,5-bis-trifluormethyl-phenyl)borinsäure-anhydrid****Diphenylboronylamin****Dimethylboronylamin****Diethylboronylamin****Diisopropylboronylamin****Diisopropylboronylamin****Di-p-tolylboronylamin****Dimesitylboronylamin****Di-1-naphthylboronylamin****Aminodibis(trimethylsilyl)methylboran****Beispiele für Verbindungen der Formel VI sind:****Trimethylaluminium****Triethylaluminium****Triisopropylaluminium****Trihexylaluminium****Triocylaluminium****Tri-n-butylaluminium****Tri-n-propylaluminium****Trisoprenylaluminium**

25

20

15

10

5

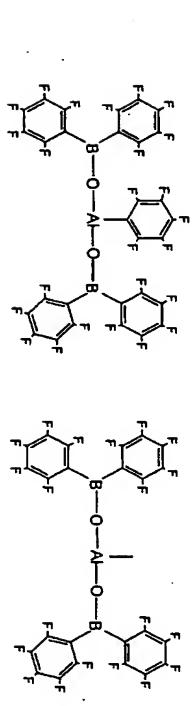
10

10

11

12

Beispiele zur näheren Erklärung für die erfindungsgemäße chemische Verbindung  
der Formel A sind:



- 5 Dimethylaluminiummonochlorid  
Diisobutylaluminiummonochlorid  
Methylaluminiumsesquichlorid  
Ethylaluminiumsesquichlorid  
Dimethylaluminiumsesquichlorid  
Diethylaluminiumhydrid  
Disopropylaluminiumhydrid  
Dimethylaluminium(trimethylsiloxy)  
Dimethylaluminium(triethylsiloxy)
- 10 Phenylalan  
Pentafluorophenylalan  
o-Tolylan

15 Zur Herstellung der cokatalytisch wirkenden Organoborataluminiumverbindung der Formel A können eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und V mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis, umgesetzt. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel IV oder V mit einem Äquivalent der Formel VI. Besonders bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2,5 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln IV und V mit einem Äquivalent der Formel VI.

Die Umsetzung erfolgt in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel wie

Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether. Es können auch

Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Die cokatalytisch wirkende

Organoborataluminiumverbindungen der Formel A kann isoliert werden oder ohne

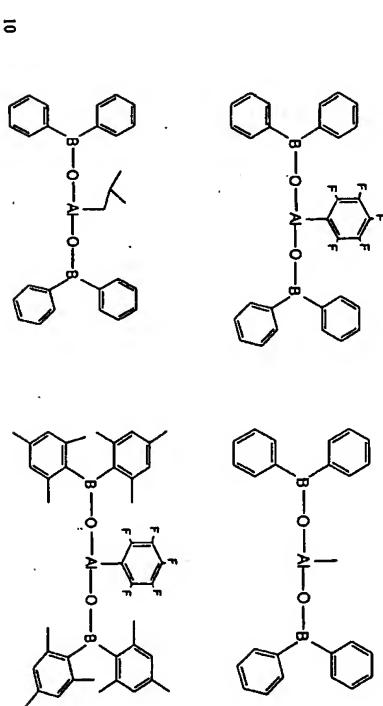
Isolierung in Lösung weiter umgesetzt werden. Unter dem Begriff „Lösung“ bzw.

Lösungsmittel werden auch Suspensionen bzw. Suspensionsmittel verstanden, d. h. die

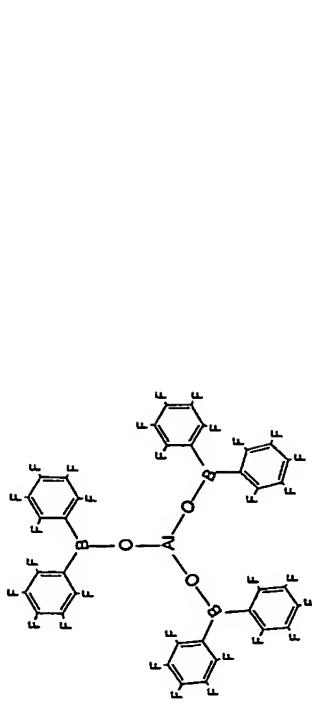
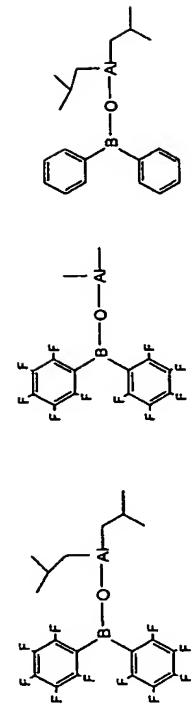
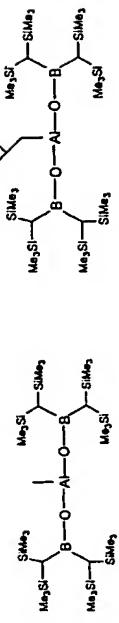
in dem erfahrungsgemäßen Verfahren eingesetzten Endprodukte wie auch die erhaltenen

Produkte können zum Teil oder vollständig gelöst sein oder auch zum Teil oder vollständig suspendiert vorliegen.

30



13



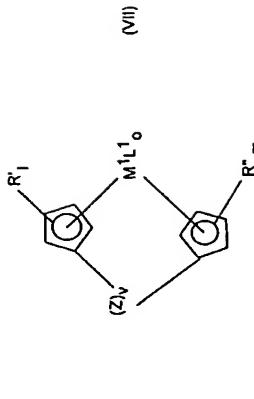
womit

- 10       $M^1$  ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,  
 $R'$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3^*$  sind, worin  $R^*$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7-C_{40}$ -Alkyl,  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_3-C_{40}$ -Arylalkenyl sind, oder  $R^1$  sind eine  $C_1-C_{30}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl z. B. Methyl, Ethyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2-C_{25}$ -Alkenyl,  $C_5-C_{15}$ -Alkylalkeny,  $C_6-C_{24}$ -Aryl,  $C_6-C_{24}$ -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl,  $C_7-C_{30}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{30}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_1-C_{35}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_6-C_{24}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7-C_{30}$ -Arylalkyl oder  $C_7-C_{22}$ -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste  $R'$  können so miteinander verbunden sein, daß die Reste  $R'$  und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein  $C_4-C_{24}$ -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 20       $R''$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3^*$  sind, worin  $R^*$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1-C_{10}$ -

Die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A kann zusammen mit einer Übergangsmetallverbindung als Katalysatorsystem z. B. zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Als Übergangsmetallverbindung werden Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind. Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Aminocyclopentadienylkomplexe, die z.B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben,  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

14

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel VII,



womit  
 $M^1$  ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der

- Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,  
 $R'$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3^*$  sind, worin  $R^*$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7-C_{40}$ -Alkyl,  $C_7-C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_3-C_{40}$ -Arylalkenyl sind, oder  $R^1$  sind eine  $C_1-C_{30}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl z. B. Methyl, Ethyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2-C_{25}$ -Alkenyl,  $C_5-C_{15}$ -Alkylalkeny,  $C_6-C_{24}$ -Aryl,  $C_6-C_{24}$ -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl,  $C_7-C_{30}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{30}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_1-C_{35}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_6-C_{24}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7-C_{30}$ -Arylalkyl oder  $C_7-C_{22}$ -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste  $R'$  können so miteinander verbunden sein, daß die Reste  $R'$  und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein  $C_4-C_{24}$ -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 20       $R''$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3^*$  sind, worin  $R^*$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1-C_{10}$ -

15

16

Alkoxyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{40}$ -Arylalkenyl oder  $C_6-C_{40}$ -Arylalkenyl sind, oder  $R'$  sind eine  $C_7-C_{30}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_7-C_{22}$ -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2-C_{22}$ -Alkenyl,  $C_3-C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6-C_{2x}$ -Aryl,  $C_5-C_{2x}$ -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl,  $C_7-C_{30}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{30}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_7-C_{22}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_6-C_{2x}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7-C_{30}$ -Arylalkyl, fluorhaltiges  $C_7-C_{30}$ -Arylalkenyl oder  $C_7-C_{12}$ -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste  $R''$  können so miteinander verbunden sein, daß die Reste  $R''$  und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein  $C_4-C_{2x}$ -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

$m$  gleich 5 für  $v = 0$ , und  $l$  gleich 4 für  $v = 1$  ist,

$m$  gleich 5 für  $v = 0$ , und  $m$  gleich 4 für  $v = 1$  ist,

$l^1$  gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein

Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkyl-Gruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe, eine  $C_6-C_{40}$ -Arylgruppe, oder  $OR^e$ ,  $SR^e$ ,  $OSiR_3^e$ ,  $SiR_3^e$  oder  $NR_2^e$  bedeuten, wofür  $R^e$  ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine halogenierte  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe oder eine halogenierte  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppe sind, oder  $L^1$  sind eine Toluulsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethan-

$l^2$  sulfonyl-Gruppe,

$0$  eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

$Z$  ein verträckendes Strukturelement zwischen den beiden

Cyclopentadienylringen bezeichnet und  $v$  ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen  $M^2R^sR^s$ , wofür  $M^2$  Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und  $R^s$  und  $R^s$  gleich oder verschieden eine  $C_1-C_{20}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2$ ,  $CH(CH_3)CH_2$ ,  $CH(CH_3)C(CH_3)_2$ ,  $C(CH_3)_2$ ,  $(CH_3)_2Si$ ,  $(CH_3)_2Ge$ ,  $(CH_3)_2Sn$ ,  $(C_6H_5)_2Si$ ,  $(C_6H_5)_2Ge$ ,  $(C_6H_5)_2Sn$ ,  $(CH_3)_2Si$ ,  $CH_2Si(CH_3)_2$ ,  $O-C_6H_4$  oder  $2,2'-(C_6H_4)_2$ . Z kann auch mit einem

oder mehreren Resten  $R'$  und/oder  $R''$  ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel VII,

insbesondere solche in denen  $v$  gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit  $C_1-C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{20}$ -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VII) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylislandiybis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

17

- Dimethylsilandylibis(2-ethyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2,4,6-trimethyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2,5,6-trimethyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2,4,7-trimethyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2-methyl-5-isobutyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandylibis(2-methyl-5-t-butyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4-isopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4,5-methylbenzo)-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indeny)zirkonium-  
 dichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4-acenaphth-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-5-isobutyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4-isopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2,4,7-trimethyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylibis(2-methyl-indeny)zirkoniumdichlorid  
 [4-(η<sup>5</sup>-Cyclopentadieny)-4,6,6-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]-  
 dichlorozirconium

18

- [4-(η<sup>5</sup>-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadieny)-4,6,6-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]-  
 dichlorozirconium  
 [4-(η<sup>6</sup>-3'-Isopropyl-cyclopentadieny)-4,6,6-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]-  
 dichlorozirconium  
 [4-(η<sup>5</sup>-Cyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlororotan  
 [4-(η<sup>5</sup>-Cyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichloro-  
 zirkonium  
[4-(η<sup>4</sup>-Cyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichloro-  
zirkonium  
[4-(η<sup>4</sup>-Cyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-  
dichlorohafnium  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-tert-Butyl-cyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydropentalen)]-  
dichlororotan  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-Isopropyl-cyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydropentalen)]-  
dichlororotan  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-Methylcyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydropentalen)]-  
dichlororotan  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadieny)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-  
tetrahydropentalen)]-dichlororotan  
[4-(η<sup>5</sup>-3'-tert-Butyl-cyclopentadieny)-4,7,7-trimethyl-(η<sup>4</sup>-4,5,6,7-tetrahydropentalen)]-  
dichlorozirconium  
[Terbutylamido)-(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadieny)-dimethylsilyl-dichlororotan  
(Terbutylamido)-(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadieny)-1,2-ethandiyl-dichlororotan-  
dichlororotan  
(Methylamido)-(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadieny)-dimethylsilyl-dichlororotan  
(Methylamido)-(tetramethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadieny)-1,2-ethandiyl-dichlororotan  
(Terbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlororotan  
Bis-(cyclopentadieny)-zirkoniumdichlorid  
Bis-(η-butylcyclopentadieny)-zirkoniumdichlorid  
Bis-(1,3-dimethylcyclopentadieny)-zirkoniumdichlorid  
Tetrachloro-[1-bis(η<sup>4</sup>-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-η<sup>4</sup>-cyclopenta-2,4-dien-1-  
yilden)-3-η<sup>5</sup>9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium

30

30  
dichlorozirconium

19

20

- Tetrachloro-[2-[bis( $\eta^5$ -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxy]silylethoxy]-5-( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)hexenylzirkonium
- 5** Tetrachloro-[1-[bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)]-3-oxaheptanyl]bis( $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(indeny)zirkoniumdimethyl
- 10** Dimethylislandiylibis(4-naphthyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-1-naphthyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-butyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 15** Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-acenaphth-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-isopropyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-ethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-acenaphth-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-ethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 20** Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-ethyl-4-ethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-ethyl-4-ethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-ethyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 25** Dimethylislandiylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4,5-disopropyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4,5-trimethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2,5,6-trimethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2,4,7-trimethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-5-isobutyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Dimethylislandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 30** Methyl(phenyl)islandiylibis(2-methyl-4,6-disopropyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)islandiylibis(2-methyl-4-isopropyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- dimethyltitan
- Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandylibis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 5** Methyli(phenyl)silandylibis(2-methyl-4-acenaphth-indeny)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phephenyl)silandylibis(2-methyl-5-isobutyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phephenyl)silandylibis(2-methyl-5-isobutyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phephenyl)silandylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 10** 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4,6-disopropyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiylibis(2-methyl-4,5-trimethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 15** 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdimethyl
- 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdimethyl
- 1,2-Ethandiylibis(2,4,7-trimethyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 1,2-Ethandiylibis(2-methyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- 1,4-Butandiylibis(2-methyl-indeny)zirkoniumdimethyl
- [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5-tetrahydropentalen]-dimethylzirkonium
- 20** [4-( $\eta^5$ -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5-tetrahydropentalen]-dimethylzirkonium
- [4-( $\eta^5$ -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5-tetrahydropentalen]-dimethylzirkonium
- [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5,6,7-tetrahydroindeny]dimethyltitan
- 25** [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5,6,7-tetrahydroindeny]dimethyltitan
- [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5,6,7-tetrahydroindeny]dimethyltitan
- [4-( $\eta^5$ -3'-tert-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5,6,7-tetrahydroindeny]dimethyltitan
- [4-( $\eta^5$ -3'-sopropyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $\langle\eta^5$ 4,5,6,7-tetrahydroindeny]dimethyltitan

5

22

	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
5	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
10	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-ethoxy-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilanediylbis(2-hexyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15	Dimethylsilanediylbis(dimethylamid)
	Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
	Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylgermanidiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylgermanidiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
	Dimethylgermanidiylbis(2-propyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)titanochlorid
	Dimethylgermanidiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20	Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
	Ethylidenbis(2-in-propyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25	Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30	

23

24

- Ethyldienbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl  
 Ethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl  
 Ethyldienbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl  
 Ethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl  
 Ethyldienbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Ethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)  
 Ethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)  
 10 Ethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methylethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid  
 Phenylphosphhandyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Phenylphosphhandyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid  
 15 Dimethyl(islandyl)(4-naphthyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethyl(islandyl)(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethyl(islandyl)(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethyl(islandyl)(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 20 Dimethyl(islandyl)(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethyl(islandyl)(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethyl(islandyl)(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethyl(islandyl)(2-methyl-4-acenaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 25

Zur Herstellung des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A mit einer Metallocenverbindung, z. B. der Formel VII, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Hierzu kann optional noch zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis gegeben werden.

30 Die erfundungsgemäßen Katalysatorsysteme können ungeträgt oder auch geträgt zur Polymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt enthält der Träger

Bei der Herstellung des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems wird bevorzugt ein Mol-Verhältnis Al : M' zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0,01 bis 100 000 eingesetzt. Bevorzugt wird dabei ein Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel VI in einem Mol-Verhältnis Al : M' von 0,01 bis 10000 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.

Die Verbindungen können in jeder möglichen Reihenfolge miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine

Organotbergangsmetallverbindung der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine Organobor aluminumverbindung der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel VI in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben.

Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Die einzelnen Komponenten können auch nacheinander, in einer beliebigen Reihenfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden, oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV und V reagieren in einem Lösungsmittel mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI zu einer oder mehreren Verbindungen der Formeln A. Diese werden in den Polymerisationskessel eingegeben und anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI zudosiert.

25

mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolith,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , oder  $Li_2O$ , insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger kann eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000  $m^2/g$ , bevorzugt von 150 bis 500  $m^2/g$  aufweisen. Die mittlere Partikelgröße des Trägers kann 1 bis 500  $\mu m$ , bevorzugt 5 bis 350  $\mu m$ , besonders bevorzugt 10 bis 200  $\mu m$  betragen.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0  $ml/g$ , bevorzugt 1,0 bis 3,5  $ml/g$ . Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers kann irregulär oder sphärisch sein und kann durch mechanische, chemische oder thermische Nachbearbeitung eingestellt werden. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Das Trägermaterial kann zudem mit einer Verbindung der Formel VI vorbehandelt sein. Die Verbindung der Formel VI kann dabei dieselbe sein, welche zur Herstellung des Katalysatorsystems verwendet wird, kann aber auch davon verschiadnen sein. Außerdem kann das Trägermaterial auch mit anderen chemischen Verbindungen wie z. B. Trimethylchlorsilan, Tetrachlorsilan, Aminen wie Phenyldimethylamin, Pyridin, Mercaptanen wie Mercaptopropylmethylethoxysilan, Benzylchlorid, Phenylimethylchlorid oder Tosylaten vorbehandelt sein.

20

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

30

26

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden. Eine Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird eine Organometallverbindung z.B. der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel VI entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stochiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis Al : M<sup>1</sup> zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Das geträgte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösungsmittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

30

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden.

Eine Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird eine Organometallverbindung z.B. der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel VI entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit liegt zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stochiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis Al : M<sup>1</sup> zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Das geträgte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösungsmittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

30

27

28

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^a\text{CH}=\text{CH}-R^b$  polymerisiert, worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkyhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkyhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen; Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethyldiennnorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Bis(cyclopentadien) oder Methacrylsäuremethylester.

5

5

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkyhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen; Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethyldiennnorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Bis(cyclopentadien) oder Methacrylsäuremethylester.

10

10

Ethyldiennnorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Bis(cyclopentadien) oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren  $C_5-C_{20}$ -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren  $C_5-C_{20}$ -Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

15

15

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Dabei wird die erfundungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösungsmittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet.

20

20

Geignete Lösungsmittel zur Darstellung sowohl der erfundungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise  $\alpha$ -Dichlorbenzol.

Das geträgte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch Lösungsmittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

30

30

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorresten ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Trisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im

Polymerisationsystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfundungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösungsmittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet.

Geignete Lösungsmittel zur Darstellung sowohl der erfundungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise  $\alpha$ -Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfundungsgemäße geträgte chemische Verbindung und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkyaluminumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminum, Triethylaluminum, Trisobutylaluminum, Trioctylaluminum oder Isopropyaluminum zur Initiierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener

29

Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationsystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,1 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines getragerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

**Allgemeine Angaben:** Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigem Sieden über geeignete Trockennmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

**1. Beispiel: Herstellung der Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (R. D. Chambers et al., J. Chem. Soc., 1965, 3933) und der Bis(phenyl)borinsäure (G. E. Coates, J. G. Livingstone, J. Chem. Soc. 1961, 4909)** erfolgte nach Literaturvorschriften.

**1. Beispiel: Synthese von Di[2-(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan**  
5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 6.92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)methylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

**2. Beispiel: Synthese von Di[2-(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan**

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 3.32 Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml

30

Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)methylalan in Toluol.

**3. Beispiel: Synthese von Di[2-(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan**

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 6.92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)methylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

**4. Beispiel: Synthese von Di[2-(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan**

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 3.32 Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)methylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

**5. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems**

Zu einer Lösung von 53 mg (90 µmol) Dimethyl[silyl]diylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl in 10.75 ml Toluol werden 9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator zugegeben. Anschließend werden 0.25 ml Trimethylaluminum (2M in Toluol) zugespritzt und danach wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 0.5 ml der hergestellten Stammlösung eingesetzt.

25

Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)methylalan in Toluol.

**2. Beispiel: Synthese von Di[2-(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan**

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 3.32 Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml

Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)methylalan in Toluol.

30

31

32

**6. Beispiel: Polymerisation**

Ein 300 ml Polymerisationsautoklav (Par 4560) wird unter Argonatmosphäre mit 150 ml Heptan befüllt. Anschließend werden 1.1 ml TIBA (20% ig) zudosiert und 20 Minuten bei 20 °C geröhrt. Danach wird der Reaktor auf 50 °C aufgeheizt und 0.5 ml der unter Beispiel 5 hergestellten Katalysatorlösung werden eingespritzt.

Anschließend wird ein Ethyldendruck von 10 bar aufgepreßt und es wird eine Stunde bei gleichbleibenden Ethyldendruck polymerisiert. Es resultieren 10.6 g Polyethylen-Pulver. Die Katalysatoraktivität betrug 8.08 kg PE/g Metallocen x h.

10

**7. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems**

Zu einer Lösung von 100 mg (0.229 mmol) Dimethylisobutyryl(bis(2-methylindenyl)-zirkoniumdimethyl in 25 ml Toluol und 22.9 ml der im Beispiel 1 hergestellten

15 Stammlösung an Co-Katalysator werden portionsweise 10 g SiO<sub>2</sub> (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 600 °C im Argonstrom) zugegeben. Man läßt eine Stunde bei Raumtemperatur röhren und entfernt dann das Lösemittel im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 1 g des getragerten Katalysators in 30 ml Excol resuspendiert.

20

**8. Beispiel: Polymerisation**

Parallel dazu wird ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann

25 wurden 0.5 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm<sup>3</sup> Excol verflüchtigt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten geführt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben.

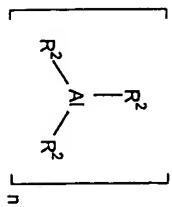
Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt (4 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumeitrockenschrank getrocknet. Es resultieren

Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 17.4 kg PPI/g Metallocen x h.



35

36



**R<sup>1</sup>** sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfeier C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlorophenyl-, Heptafluornapthyl-, Heptafluortoluyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R<sup>1</sup> sind Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methy-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfeier C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl oder R<sup>2</sup> kann eine OSiR<sub>3</sub><sup>3</sup>-Gruppe sein, worin R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkylaryl sind.

worin R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom oder eine borfeier C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl sein kann und worin R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkylaryl sind oder R<sup>1</sup> kann eine OSiR<sub>3</sub><sup>3</sup>-Gruppe sein, worin R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl oder R<sup>2</sup> kann eine OSiR<sub>3</sub><sup>3</sup>-Gruppe sein, worin R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkylaryl sind.

worin R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfeier C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlorophenyl-, Heptafluornapthyl-, Heptafluortoluyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R<sup>6</sup> sind Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methy-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkoxy-, Halogenarylalkyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl sind,

C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenarylalkyl sind,

Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl sind,

15 C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl sind, oder R<sup>1</sup> kann eine CH(SiR<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe sein, worin R<sup>4</sup> gleich Halogenenalkyl sind, oder R<sup>1</sup> kann eine Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkoxy,

20 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenenalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenenalkylaryl sind, R<sup>2</sup> ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfeier C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-,

Pentachlorophenyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlorophenyl-, Heptafluornapthyl-, Heptafluortoluyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R<sup>2</sup> sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl,

25 X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/EP 98/04628

37

$C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffest wie  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder  $C_1-C_{20}$ -Aryl ist, und  $n$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

3. Katalysatorsystem, enthaltend
  - a) mindestens eine chemische Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
  - b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung.

4. Katalysatorsystem erhältlich durch Kontaktieren
  - a) mindestens einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
  - b) mindestens einer Übergangsmetallverbindung.
5. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 3 oder 4 zusätzlich enthaltend einen Träger.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5.
7. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

20

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 6 C07F/06 C08F 10/00</b>																
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 6 C07F C08F</b>																
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)																
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15 June 1994 see the whole document</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26 May 1995 see the whole document</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td></td> <td>---</td> <td>---</td> </tr> <tr> <td></td> <td>---</td> <td>---</td> </tr> </tbody> </table>		Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No	X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15 June 1994 see the whole document	1-7	X	WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26 May 1995 see the whole document	1-7		---	---		---	---
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No														
X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15 June 1994 see the whole document	1-7														
X	WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26 May 1995 see the whole document	1-7														
	---	---														
	---	---														
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																
<small>* Special categories of cited documents:</small> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "C" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which affects the examination of theпатентability of the application in view of its disclosure either directly or indirectly "D" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "R" document published prior to the international filing date but later than the priority date of another																
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report															
17 November 1998	08/12/1998															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 8000 NL - 2200 HV The Hague Tel. (+31-70) 340-2000, Te. 31 651 890 nl. Fax. (+31-70) 340-3016																
Authorized officer <b>Rinkel, L.</b>																

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 98/04628  
International Application No.  
PCT/EP 98/04628

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Citation or document, with indication where appropriate of the relevant passage
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11 April 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 132039; SYNORADZKI, LUDWIK ET AL.: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 see abstract see page X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)

Information on patent family members			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 601830	A 15-06-1994	JP 6172438 A 6172439 A US 5449650 A US 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9514024	A 26-05-1995	NONE	

X	SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyporphane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 see the whole document	1
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHBEM; ISSN: 0009-2940, 1984, XP002084604 see the whole document	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7 April 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186532;	1
X	NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 see abstract & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO., JAPAN)	1-7

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

erzieltes Patentzeichen  
PCT/EP 98/04628

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C07F/06 COBF 10/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHEARTS GEBIETE

Rechercheart: Mindestsprach: Klassifikationsystem und Klassifikationsprinzip(e)  
IPK 6 C07F

Recherche aber nicht zum Mindestsprach gehörende Veröffentlichungen sowie unter die nachstehenden Gabiete fallen

Während der internationale Recherche konkludente elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandte Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN  
Kategorie: Bezeichnung der Veröffentlichung, sowie erforderlich unter Angabe der in Bezug kommenden Teile

Beir. Anspruch Nr.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

erzieltes Patentzeichen  
PCT/EP 98/04628

Kategorie	C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, sowie erforderlich unter Angabe der in Bezug kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.	
		1	1
X	Chemical Abstracts, vol. 108, no. 15, 11. April 1988 Columbus, Ohio, US; Abstract no. 132039; SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 siehe Zusammenfassung siehe Seite X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)	1	1
X	SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkyl aluminium" J. ORGANOMET. CHEN. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 siehe das ganze Dokument	1	1
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminium and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHBAN; ISSN: 0009-9407, 1984, XP002084604 siehe das ganze Dokument	1	1
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminium and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHBAN; ISSN: 0009-9407, 1984, XP002084604 siehe das ganze Dokument	1	1
X	Chemical Abstracts, vol. 126, no. 14, 7. April 1997 Columbus, Ohio, US; Abstract no. 185532; NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition" XP002084606 siehe Zusammenfassung & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN)	1	1

**INTERNATIONALER RECHERCHEBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentanmeldung gehören

PCT/EP 98/04628	
a) In gleicher Anmeldungsnummer	

In Rechercenbericht angeführtes Patientendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentanmeldung	Datum der Veröffentlichung
EP 601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A US 5449650 A US 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9514024 A	26-05-1995	KEINE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**